



Behörden Eigentum

DT 25 45 292 A

Offenlegungsschrift 25 45 292

Aktenzeichen: P 25 45 292.0
Anmeldetag: 9. 10. 75
Offenlegungstag: 14. 4. 77

Unionspriorität:

32 33 31

Bezeichnung: Azaadamantanverbindungen als Stabilisatoren für organische Polymerisatzusammensetzungen

Anmelder: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

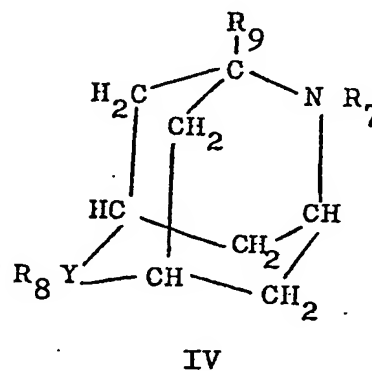
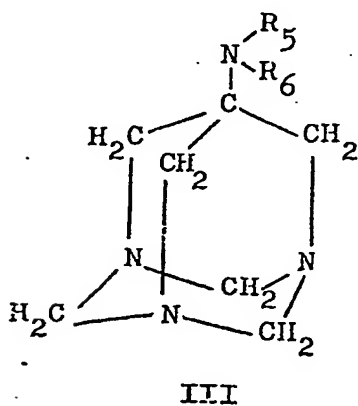
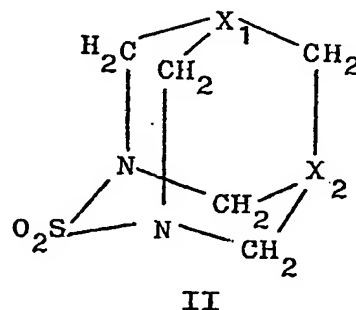
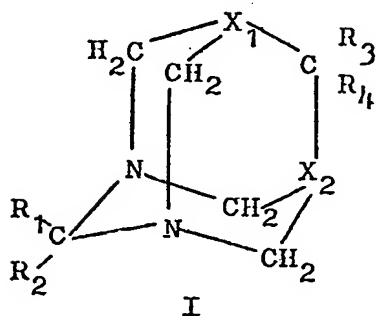
Erfinder: Mayer, Norbert, Dipl.-Chem. Dr.; Pfahler, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr.;
8900 Augsburg; Wiezer, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr., 8906 Gersthofen

DT 25 45 292 A 1

2545292

Patentansprüche

1. Verwendung von Azaadamantanverbindungen der Formeln



in denen

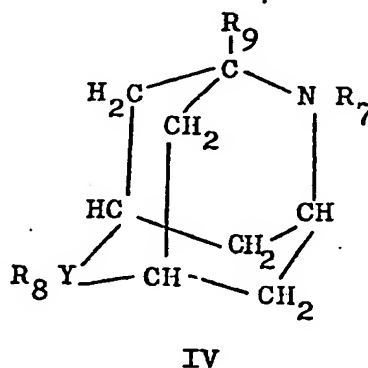
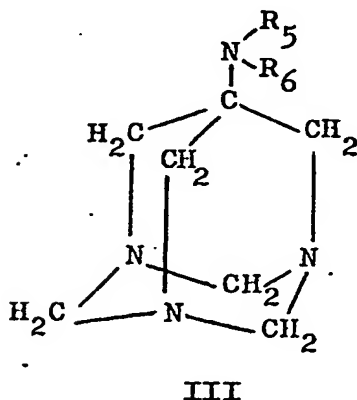
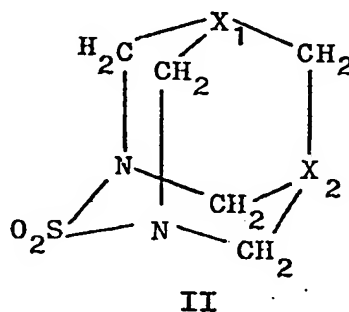
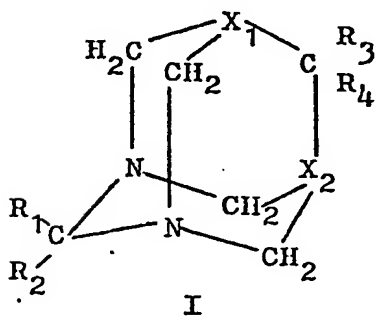
- X_1 ein Stickstoffatom, ein Phosphoratom, eine Phosphorylgruppe oder Thiophosphorylgruppe oder eine Methingruppe, die durch eine Phenylgruppe oder Methylgruppe substituiert sein kann, bedeutet,
- X_2 ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe, die mit einer Arylgruppe substituiert sein kann, ist,

- R_1 und R_2 für Wasserstoffatome, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die gleich oder verschieden sein kann, oder zusammen für eine Cycloalkylgruppe, die den Ring auf 5 bis 7 Ringglieder ergänzt, steht,
- R_3 und R_4 je ein Wasserstoffatom oder zusammen ein Sauerstoffatom,
- R_5 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Methylgruppe,
- R_6 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen oder eine Arylgruppe, oder
- $\begin{array}{c} R_5 \\ -N \\ R_6 \end{array}$ eine Nitrogruppe,
- Y ein Stickstoffatom,
- R_7 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe, ein Sauerstoffatom oder eine Tosylgruppe und
- R_8 ein Wasserstoffatom, eine Tosylgruppe, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe oder ein Sauerstoffatom ist und
- R_9 Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxyl- oder Aminogruppe und
- $R_8 - Y <$ auch für eine Methylengruppe oder ein Sauerstoffatom stehen kann,

zum Stabilisieren von synthetischen Polymermassen gegen Licht- und Wärmeabbau.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polymeres, stabilisiert wird.

3. Synthetische Polymermassen, die eine oder mehrere der gemäß Anspruch 1 verwendeten Azaadamantanverbindungen in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf Polymeres, enthalten.
4. Synthetische Polymermassen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein Polyolefin ist.
5. Synthetische Polymermasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymere ein halogenhaltiges Polymeres ist.
6. Verfahren zum Stabilisieren von synthetischen Polymeren gegen den schädigenden Einfluß von Licht und Wärme, dadurch gekennzeichnet, daß man den Polymeren bei der Verarbeitung - gegebenenfalls neben bisher bekannten, stabilisierend wirkenden Stoffen - 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf Polymeres, einer Azaadamantanverbindung der Formel I, II, III oder IV zusetzt.



wobei

- X_1 ein Stickstoffatom, ein Phosphoratom, eine Phosphorylgruppe oder Thiophosphorylgruppe oder eine Methingruppe, die durch eine Phenylgruppe oder Methylgruppe substituiert sein kann, bedeutet,
- X_2 ein Stickstoffatom oder eine Methingruppe, die mit einer Arylgruppe substituiert sein kann, ist,
- R_1 und R_2 für Wasserstoffatome, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, die gleich oder verschieden sein kann, oder zusammen für eine Cycloalkylgruppe, die den Ring auf 5 bis 7 Ringglieder ergänzt, steht,
- R_3 und R_4 je ein Wasserstoffatom oder zusammen ein Sauerstoffatom,
- R_5 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine Methylgruppe,
- R_6 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen oder eine Arylgruppe oder $N \begin{smallmatrix} R_5 \\ R_6 \end{smallmatrix}$ eine Nitrogruppe,
- Y ein Stickstoffatom,
- R_7 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe, ein Sauerstoffatom oder eine Tosylgruppe und
- R_8 ein Wasserstoffatom, eine Tosylgruppe, eine Methylgruppe, eine Benzylgruppe oder ein Sauerstoffatom ist und
- R_9 Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxyl- oder Aminogruppe und
- $R_8-Y<$ auch für eine Methylengruppe oder ein Sauerstoffatom stehen kann.

5

2545292

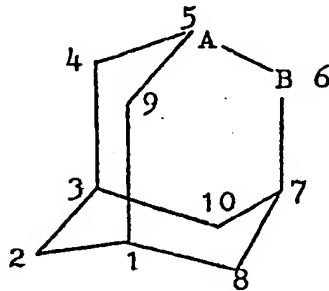
HOE 75/F 811 (Ge. 524)

Azaadamantanverbindungen als Stabilisatoren für
organische Polymerisatzusammensetzungen

Es ist bekannt, daß Ultraviolettstrahlung, insbesondere im Bereich des nahen Ultraviolett, eine schädigende Wirkung auf Aussehen und physikalische Eigenschaften von organischen Polymerisaten ausübt. So neigen beispielsweise Polyolefine und Polyurethanelastomere häufig zu einem ernsthaften Abbau, wenn sie Licht, wie Sonnenlicht oder Ultraviolettstrahlung, ausgesetzt werden. Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid verfärben sich unter den genannten Bedingungen und werden abgebaut. Ebenfalls sind Polyamide häufig einem Photoabbau unterworfen.

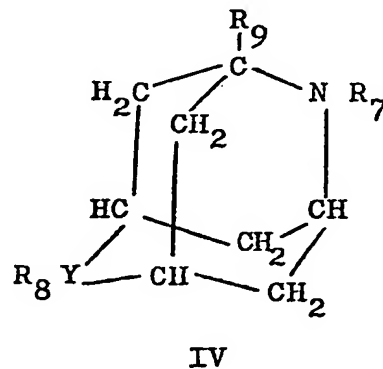
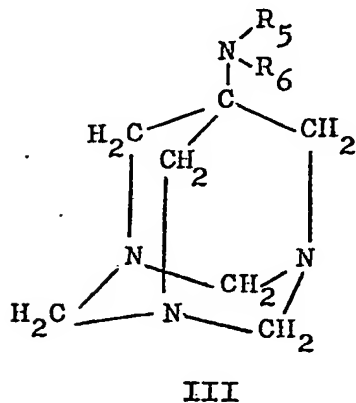
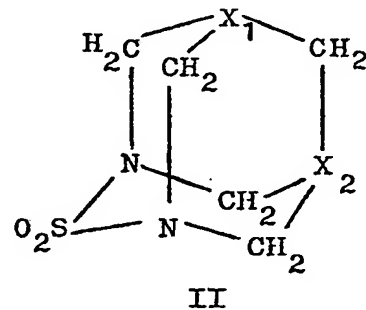
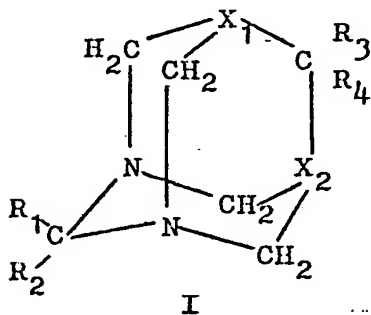
Zur Stabilisierung von synthetischen Polymeren gegen Photoabbau sind bisher zahlreiche Stabilisierungsmittel vorgeschlagen worden, z.B. für Polyolefine, Benzophenonverbindungen und Benzotriazolverbindungen, für Polyurethane, Phenolverbindungen und Benzophenonverbindungen und für Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid, Salze des Bariums und Cadmiums sowie organische Zinnverbindungen. In jüngster Zeit sind 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate als Stabilisatoren vorgeschlagen worden, deren Stäube jedoch, bedingt durch die starke Basizität der Verbindungen, bei der Einarbeitung in das Polymere eine physiologische Reizwirkung auf die Schleimhäute ausüben können.

Es wurde nun gefunden, daß Azaadamantanverbindungen der Struktur



in der mindestens entweder A ein Stickstoffatom und B eine gegebenenfalls substituierte Methylengruppe oder A eine gegebenenfalls substituierte Methingruppe und B eine Imino-
gruppe ist, in hervorragender Weise zum Stabilisieren von Kunststoffmassen geeignet sind.

Die Erfindung betrifft somit die Verwendung von Azaadamantanverbindungen der Formeln



2545292

in denen

- X_1 ein Stickstoffatom, ein Phosphoratom, eine Phosphorylgruppe oder Thiophosphorylgruppe oder eine Methin-
gruppe, die durch eine Phenylgruppe oder Methylgruppe
substituiert sein kann, bedeutet,
- X_2 ein Stickstoffatom oder eine Methin-
gruppe, die mit
einer Arylgruppe substituiert sein kann, ist,
- R_1 und R_2 für Wasserstoffatome, eine Alkylgruppe mit 1 bis 20
C-Atomen, die gleich oder verschieden sein kann oder
zusammen für eine Cycloalkylgruppe, die den Ring auf
5 bis 7 Ringglieder ergänzt, steht,
- R_3 und R_4 je ein Wasserstoffatom oder zusammen ein Sauerstoff-
atom,
- R_5 ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder eine
Methylgruppe,
- R_6 ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 30
C-Atomen oder eine Arylgruppe, oder $-N \begin{smallmatrix} R_5 \\ R_6 \end{smallmatrix}$ eine Ni-
trogruppe,
- Y ein Stickstoffatom,
- R_7 ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe, eine Ben-
zylgruppe, ein Sauerstoffatom oder eine Tosylgruppe
und
- R_8 ein Wasserstoffatom, eine Tosylgruppe, eine Methyl-
gruppe, eine Benzylgruppe oder ein Sauerstoffatom
ist und
- R_9 Wasserstoff, Halogen, eine Hydroxyl- oder Aminogruppe
und
- $R_8 - Y <$ auch für eine Methylengruppe oder ein Sauerstoffatom
stehen kann,

zum Stabilisieren von synthetischen Polymerharzen gegen Licht-
und Wärmeabbau.

2545292

Die erfindungsgemäß zur Anwendung kommenden Azaadamantanverbindungen sind bekannte Substanzen. Ihre Herstellung ist in der Literatur beschrieben, beispielsweise von E.B. Hodge, J. Org. Chem. 1972, 2 (37), 320-321; A.T. Nielsen, J. Heterocyclic Chem. 12 (1975), 1, 161-164; D.J. Daigle et al., J. Heterocyclic Chem. 11 (1974), 1085-1086; R.M. Dupeyre et al., Tetrahedr. Lett. 29 (1973), 2699-2701; H. Stetter et al., Tetrahedr. Lett. 19 (1972), 1907-1908; F. Gralinowsky et al., Monatsh. Chem., 86 (1955), 499; H. Stetter et al., Chem. Ber., 91 (1958), 598; H. Stetter et al., Chem. Ber., 84 (1951), 834; S.F. Nelsen et al., J. Am. Chem. Soc. 94 (1972), 7114-7117; E. Fluck et al., Chemiker Zeitung, 99 (1975), 246-247.

Im einzelnen seien z.B. genannt:

N-Tosyl-2-azaadamantan, Fp 105-107 °C; 2-Azaadamantan, Fp 262-265 °C; N,N'-Ditosyl-2,6-diazaadamantan, Fp 247-249 °C; 2,6-Diazaadamantan, Fp 238 °C, N,N'-Dimethyl-2,6-diazaadamantan, Fp 7 °C; N-Methyl-N'-Benzyl-2,6-diazaadamantan, Fp 260 °C; N-Methyl-2,6-diazaadamantan; N-Methyl-N'-oxyl-2,6-diazaadamantan, Fp 204 °C; N-Oxyl-2,6-diazaadamantan, Fp 192 °C; N,N'-Dioxyl-2,6-diazaadamantan, Fp 240 °C; 1,3-Diazatricyclo [3,3,1,1]decan, Fp 262 °C; 1,3-Diphenyl-5,7-diazatricyclo [3,3,1,1]decan, Fp 212-216 °C; 1,3-Diphenyl-5,7-diazatricyclo [3,3,1,1]decan-2-on, Fp 257-259 °C; 2,2-Cyclopentamethylen-1,3-diazatricyclo [3,3,1,1]decan, Fp 123-124,5 °C; 1-Methyl-3,5,7-triazatricyclo [3,3,1,1]decan, Fp 175 °C; Hexamethylentetramin, Z 230-260 °C; 1,3,5-Triaza-7-phosphadamantan, Z 263 °C; 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan-7-oxid, Z 266 °C; 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan-7-sulfid, Fp 270 °C; 2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan-2,2-Dioxid, Z 279 °C; 2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphaadamantan-2,2,7-Trioxid, Fp 245-246 °C; 7-Nitro-1,3,5-Triazaadamantan, Z 285-310 °C;

2545292

1,3,5-Triaza-7-adamantylamin, Fp 218-220 °C; 1,3,5-Triaza-7-adamantyl-hydroxylamin, Fp 227-229 °C; 7-(Äthylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 126-129 °C; 7-(n-Propylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 103-104 °C; 7-(n-Butylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 112-114 °C; 7-(n-Pentylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 119-120 °C; 7-(n-Hexylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 118-120 °C; 7-(i-Butylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 154-156 °C; 7-(n-Heptylamino)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 124-125 °C; 7-(N,N-Dimethyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 110-111 °C; 7-(N-Methyl-N-äthyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 87-89 °C; 7-(N-Methyl-N-n-propyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 57-60 °C; 7-(N-Methyl-N-n-butyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 35-38 °C; 7-(N-Methyl-N-n-pentyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 32-35 °C; 7-(N-Methyl-N-n-hexyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 28-30 °C; 7-(1-Piperidyl)-1,3,5-triazaadamantan, Fp 166-172 °C; 4-Thia-1,3,5,7-tetraazaadamantan-4,4-Dioxid, Fp 225 °C; 2,8,10-Trioxa-5-azaadamantan, Z 210-220 °C.

Unter synthetischen Polymermassen, die gegen den schädigenden Einfluß von Licht und Wärme stabilisiert werden sollen, werden Polyolefine, einschließlich Polyisopren, Polybutadien, Polystyrol, Polypropylen und Polyäthylen niedriger und hoher Dichte, andere Olefinhomopolymere und Äthylen-Propylen-Copolymere, Äthylen-Buten-Copolymere, Äthylen-Vinylacetat-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Styrol-Butadien-Copolymere, andere Copolymere aus anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren und Olefinen verstanden, ferner Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid, einschließlich Homopolymere von Vinylchlorid und Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylchlorid bzw. Vinylidenchlorid mit Vinylacetat oder anderen olefinisch ungesättigten Monomeren; Polyacetale, Polyester, wie beispielsweise Polyäthylenterephthalat, Polyamide, bei-

spielsweise Nylon-6, Nylon-6,6 und Nylon-6,10, Polyurethan und Epoxyharze.

Die Menge der den synthetischen Polymeren zuzusetzenden Azaadamantanen kann in Abhängigkeit von der Art, den Eigenschaften und den speziellen Anwendungen des zu stabilisierenden Polymeren erheblich schwanken. Im allgemeinen werden 0,01-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1-3 und insbesondere 0,5-3 Gew.-%, bezogen auf die Menge des synthetischen Polymeren eingesetzt. Es kann eine einzige Verbindung oder eine Mischung aus mehreren verwendet werden.

Die Einarbeitung der Azaadamantanverbindungen in die synthetischen Polymeren erfolgt nach üblichen Methoden. So kann man den Stabilisator z.B. in Form eines trockenen Pulvers mit dem synthetischen Polymeren vermischen, oder man kann auch eine Lösung, Suspension oder Emulsion des Stabilisators in eine Lösung, Suspension oder Emulsion des synthetischen Polymeren einarbeiten.

Die Stabilisatoren vom Typ der Azaadamantane sind sowohl für sich allein als auch im Gemisch mit üblichen Licht- und Wärmestabilisatoren auf der Basis von phenolischen, sulfidischen und phosphorhaltigen Antioxidantien wirksam.

Unter üblichen Stabilisatoren sind im einzelnen zu verstehen: z.B. 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäureester, Alkyliden-bis-alkylphenole, Thiodipropionsäureester von Fettalkoholen sowie Dioctadecylsulfid und -disulfid. Als phosphorhaltige Verbindungen sind beispielsweise Tris-nonylphenylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Ester des Pentaerythritphosphits u.a. mehr zu nennen. Beispiele für UV-Absorber sind die Benzotriazolverbindungen,

2545292

wie 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, für Quencher die neuen Piperidinstabilisatoren und Metallchelate.

Eine wirksame Stabilisatorkombination für die Stabilisierung halogenfreier Poly- α -Olefine wie z.B. Hoch-, Mittel- und Niederdruckpolymerisaten von C_2 - bis C_4 - α -Olefinen, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen oder von Copolymerisaten derartiger α -Olefine besteht, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer, beispielsweise aus 0,01 bis 3 Gew.-Teilen eines erfindungsgemäß zu verwendenden Azaadamantans, 0,05 bis 3 Gew.-Teilen eines phenolischen Stabilisators, 0,1 bis 3 Gew.-Teilen eines sulfidischen Stabilisators sowie gegebenenfalls 0,1 bis 3 Gew.-Teilen eines Phosphits und/oder 0,01 bis 3 Gew.-Teilen eines UV-Stabilisators aus der Gruppe der Alkoxyhydroxybenzophenone, Hydroxyphenylbenztriazole, Salizylsäurephenolester, Benzoessäurehydroxyphenolester, Benzylidenmalonsäuremononitrilester, der sog. "Quencher" wie Nickelchelate, Hexamethylenphosphorsäuretriamid oder auch Vertreter der neuerdings bekannt gewordenen Hindered Amine Light Stabilizers.

Bei der Stabilisierung von chlorhaltigen Vinyl-Homo- und -Copolymerisaten, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylchloracetat, Vinylchlorid- α -Olefin-Copolymerisaten und chlorierten Polyolefinen, wie z.B. chloriertem Polyäthylen und Polypropylen, bringt ein Zusatz der Azaadamantane in Gegenwart von als Stabilisatoren bekannten Metallverbindungen, Epoxystabilisatoren, Phosphiten und gegebenenfalls mehrwertigen Alkoholen ebenfalls eine Verbesserung der Wärme- und Lichtstabilität.

Unter als Stabilisatoren bekannten Metallverbindungen werden in diesem Zusammenhang verstanden: Calcium-, Barium-, Stron-

tium-, Zink-, Cadmium-, Magnesium-, Aluminium- und Blei-seifen aliphatischer Carbonsäuren oder - Oxycarbonsäuren mit etwa 12 bis 32 C-Atomen, Salze der genannten Metalle mit aromatischen Carbonsäuren wie Benzoate oder Salizylate sowie (Alkyl-)Phenolate dieser Metalle, ferner Organozinnverbindungen wie z.B. Dialkylzinnthioglykolate und - Carboxylate.

Bekannte Epoxystabilisatoren sind z.B. epoxidierte höhere Fettsäuren wie epoxidiertes Sojabohnenöl, - Tallöl, - Leinöl oder epoxidiertes Butyloleat sowie Epoxide langkettiger α -Olefine.

Als Phosphite sind Trisnonylphenylphosphit, Trislaurylphosphit oder auch die Ester des Pentaerythritphosphits zu nennen.

Mehrwertige Alkohole können beispielsweise Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Sorbit oder Mannit sein, d.h. bevorzugt Alkohole mit 5 bis 6 C-Atomen und 3 bis 6 OH-Gruppen.

Eine Stabilisatorkombination für die Stabilisierung halogenhaltiger plastischer Massen besteht, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymer, beispielsweise aus 0,1 bis 10 Gew.-Teilen von als Stabilisator bekannten Metallverbindungen, 0,1 bis 10 Gew.-Teilen eines bekannten Epoxistabilisators, 0,05 bis 5 Gew.-Teilen eines Phosphits, 0,1 bis 1 Gew.-Teile eines mehrwertigen Alkohols und 0,01 bis 5 Gew.-Teilen einer der erfindungsgemäß zu verwendenden Azaadamantane.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele 1 bis 8

Diese Beispiele zeigen die lichtstabilisierende Wirkung von Azaadamantanen beim Einsatz in einem Poly- α -Olefin.

100 Gew.-Teile Polypropylen mit einem Schmelzindex i_5 von ca. 6 g/10 min (bestimmt in Anlehnung an ASTM D 1238-62 T) und einer Dichte von 0.96 wurden mit

0,10 Gew.-Teilen eines Bis-(4'-hydroxy-3'-tert.-butyl-phenyl)-butansäureesters

0,15 Gew.-Teilen Laurinthiodipropionsäureester

0,20 Gew.-Teilen Calciumstearat und

0,30 Gew.-Teilen verschiedener Azaadamantane

vermischt und auf der Zweiwalze bei 200 °C 5 min. lang homogenisiert. Die Kunststoffschmelze wurde sodann bei 200 °C zu einer Platte von 1 mm Dicke gepreßt. Aus der erkalteten Platte wurden Prüfkörper in Anlehnung an DIN 53 455 ausgestanzt.

Zur Bestimmung der Lichtstabilität wurden die Proben in einer Xenotest-150-Apparatur der Firma Original Hanau Quarzlampen GmbH der Bestrahlung mit Wechsellicht unterworfen. Die Strahlungsintensität wurde durch 6 IR-Fenster und 1 UV-Fenster (DIN 53 387) moduliert. Gemessen wurde die Belichtungszeit in Stunden (= Standzeit), nach welcher die absolute Reißdehnung auf 10 % abgesunken ist. Die Reißdehnung wurde auf einer Zugprüfmaschine der Firma Instron bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 5 cm/min ermittelt.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Beispiel 1 zeigt zum Vergleich die erreichte Standzeit einer

14

2545292

nur die Grundstabilisierung enthaltenden Probe.

Bsp. Nr.	Azaadamantan-Stabilisator	Standzeit (Stunden)
1	ohne	560
2	1,3,5,7-Tetraazadamantan	1 610
3	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan	> 560
4	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan-7-oxid	> 560
5	1,3,5-Triaza-7-nitroadamantan	> 560
6	1,3,5-Triaza-7-aminoadamantan	> 560
7	2-Thia-1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan- 2,2-dioxid	> 560
8	1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan-7-sulfid	> 560

Besonders überraschend ist das Ergebnis des Beispiels 2, nachdem gemäß der JA-PS J 7 5006-219 das 1,3,5,7-Tetraazaadamantan ein Destruktor für Polyolefine sein soll.